PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-134081

(43)Date of publication of application: 07.06.1991

(51)Int.CI.

C09J 4/02 C09J161/20

(21)Application number: 01-271749

(22)Date of filing:

20.10.1989

(71)Applicant: DENKI KAGAKU KOGYO KK

(72)Inventor: TAGUCHI KOICHI

SUDO HIROSHI

(54) ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a two-pack type adhesive with excellent adhesive properties and fst curing properties by constituting the title compsn. of a 1st liq. contg. an acrylic compd., a polymn. initiator and a pyrogallol compd. and a 2nd lig. contg. a reaction condensate of an amine with an aldehyde and a copper salt and further, incorporating an acidic phosphate compd.

CONSTITUTION: An adhesive compsn. constituting of a 1st liq. contg. an acrylic compd. selected from (meth) acrylic acids and esters thereof, a polymn. initiator selected from peroxy esters and pyrogallol and/or gallic acid deriv. of formula I (wherein Ra is H or a 1-18C alkyl) and a 2nd lig. contg. a reaction condensate of an amine with an aldehyde and a copper salt, and contg. an acidic phosphate compd. of formula II [wherein Rb is an alkyl, an alkoxyalkyl or formula III (wherein R1 is H or CH3; R2 is -C2H4-, -C3H6-, formula IV. -C4H8-, -C6H12- or formula V; m is 1-10); n is 1 or 2] in the 1st lig. or in both the 1st and 2nd lig.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

◎ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-134081

Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成3年(1991)6月7日

C 09 J 4/02 161/20

JBQ JEU

8620-4 J 8215-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

69発明の名称 接着剤組成物

> ②特 顧 平1-271749

@出 願 平1(1989)10月20日

@発 明 者 \blacksquare 広

群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業株式会社渋川工

場内

⑫発 明 須 藤

群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業株式会社渋川工

場内

勿出 願 人 電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

四代 理 人 弁理士 渡辺 徳腐

咡

1. 発明の名称

接着剂組成物

2. 特許請求の範囲

(1)

- A) (メタ) アクリル酸およびそのエステルから 選ばれるアクリル系化合物
- B)バーオキシエステルから選ばれる重合開始剤
- C)ピロガロールおよび/または一般式

(式中: R。は水素原子または炭素数1~18の アルキル基を設す。)

で示される役众子般誘導体

を含有する第一般と、

- D)アミンとアルデヒドの反応縮合物
- E)鋼の塩

を含有する第二般とからなり、第一般または第一 液と第二液の両方に下配一般式

(式中、Roはアルキル基、アルコキシアルキル基 または CH_{*}-CR₁-CO-(OR_{*})₌- (但し、R₁はHまたは CH= , R=12 - C=H4-, -C=H4-, -CH=-CH-, -C4H6-,

-Celliz- または-CzH4-OCCsllio-を変し、mは1~

10である。) を表し、nはiまたは2である。) で示される酸性リン酸化合物を含有することを特 徴とする接着剤組成物。

(2) 第一液に光重合開始剤を含有することを特 微とする請求項1記載の接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は接着剤組成物に関し、特に金属部品、 セラミック部品などの接着に使用される二液型の 接着剤組成物に関するものである。

[従来の技術]

近年、常温で短時間で硬化する速硬化型の接着 利の要求が、省力化。省資額。省エネルギー等の 観点より、年々増大する傾向にある。従来、常温 速硬化型接着剤として良く知られているものとし では、例えば、二液速硬化型エポキシ接着剤、瞬間接着剤、煙気性接着剤、非煙気性アクリル系接 着剤等がある。

それ等の接着剤の中で、二液速硬化型エポキシ接着剤は、主剤と硬化剤の二液を計量、混合して使用するものであるが、二液の計量、混合が十分に行われないと等しい接着強度の低下を生じる恐れがある。また、二液の計量、混合が十分に行われても剝離強度。衝撃強度が低く満足すべきものではないという欠点がある。

また、瞬間接着剤は優れた作業性を有しているが、一般に剥離強度、衝撃強度が低く、また耐熱性、耐湿性に劣るため、使用範囲が等しく限定されている。

えてきている。

上記の様な非嫌気性アクリル系接着剤の硬化時 間を短縮する目的で、種々の提案がなされてい る。たとえば、米国特許第4348503 号明細書に は、ウレタンアクリレート、アクリル酸エステル モノマー、 芳香族パーエステル、 有機酸、 遷移金 風からなる接着削は、45秒のセットタイムで硬化 することが明示されている。また、特別円60-199085号公根には、特定のウレタンアクリレー ト、(メタ)アクリル酸エステルモノマー(アク リル顔エステルおよびメタクリル酸エステルを鉛 称する)、パーオキシエステル、パーオキシエス テルとレドックス系を形成する化合物よりなる促 進剤からなる接着組成物は、やはり1分以内の速 いセットタイムで硬化することが開示されてい る。また、特別四55-65277 号公報には、クロロ スルホン化ポリエチレンと特定のアクリル系モノ マーを特定比率で配合し、クメンハイドロパーオ キシド、アルデヒドーアミン縮合物、温移金属の 酸化性有機化合物からなる按着剤組成物は、 5~

嫌気性接着剤は、接着する材料である被着体間で接着剤を圧着して空気を遮断することにより硬化する接着剤であるため、接着する際に被着がから接着剤がハミ出し、そのハミ出した部分などの空気に接触する部分の接着剤は当然、硬化しない。したがって、多孔質な被着体や被着体間のクリアランスが大きい場合には、嫌気性接着剤は十分に硬化せず、接着不良を生じる。

10秒の硬化時間で硬化することが開示されている。

一方、従来から、アクリル系接着剤に酸性リン化合物を配合する例が知られている。例えば、アクリル系接着剤のアルミニウム、ステンレス、クロメートメッキ等への密着性を上げるために酸性リン化合物を使用することが開示されているが、いずれも硬化時間は長いものであった。(特別四51-132234号公報、特別四58-147477号公報、米国特許第4731146号明細書)

また、特別昭 62 - 17700 6号公根には、速硬化の光硬化性二液型組成物が開示されており、使用できるアクリル系化合物として酸性リン酸エステル単量体が用いられることが明示されている。しかしながら、先の公知文献の米国特許第4731146 号明細書には、酸性リン化合物はアクリル系接着剤の安定剤として用いられ、硬化速度を遅延させることが記述されている。

[免叨が解決しようとする課題]

木苑明省等は、この様な従来技術に鑑みて鋭意

検討した結果、(メタ)アクリル系モノマーにパーオキシエステル、特定の構造の芳香族水酸基合有化合物と、アミンとアルデヒドの反応紹合物、銅の塩、酸性リン化合物を使用することにより、接着性に優れ、かつ速硬性のアクリル系接着剤が得られることを見出し木発明の完成に至った。

本発明は、接着性に優れ、かつ速硬化の二液型のアクリル系接着相組成物を提供することを目的とするものである。

[課題を解決するための手段]

すなわち、木苑明は、

- A) (メタ) アクリル酸およびそのエステルから 選ばれるアクリル系化合物
- B)パーオキシエステルから選ばれる重合開始剤
- c)ピロガロールおよび/または一般式

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の接着剤組成物は、第一液と第二液からなる二液型の接着剤組成物である。

本発明の接着剤組成物の第一般を構成する A 成分の (メタ) アクリル酸 (アクリル酸およびメタクリル酸を総称する) およびそのエステルから選ばれるアクリル系化合物はラジカル重合可能であればいかなるものでも良く、その例を示すと、下記に示す化合物が挙げられる。

① 一般式

A - 0 - R a

で表わされる単量体。

式中、Aは(メタ)アクリロイル店、CH2=CHC00CH2-CH(0H)CH2-またはCH2=C(CH3)C00CH2-CH(0H)CH2-を示し、R3はHまたは皮素数 1 ~ 20のアルキル店、シクロアルキル店、ベンジル店、フェニル店、テトラヒドロフルフリル店、グリシジル店、ジシクロベンタニル店、ジシクロベンテニル店、(メタ)アクリロイル店を設わす。

このような単位体としては、具体的には、(メ

(式中、R.は水米原子または皮楽数 1 ~ 18の アルキル茲を安す。)

で示される役众子酸誘導体

を含有する第一強と、

- D)アミンとアルデヒドの反応縮合物
- E) 鋼の均

を含有する第二級とからなり、第一級または第一 液と第二級の両方に下記一般式

(式中、 R_b はアルキル基、アルコキシアルキル基または $CH_2=CR_1-CO-(OR_2)_{=-}$ (但し、 R_1 はHまたは CH_3 、 R_2 は $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2-CH-$ 、 $-C_4H_6-$ 、

-CeHiz- または-CzH4-0CCsHio-を設し、mは1~

10である。)を変し、nは1または2である。)で示される酸性リン酸化合物を含有することを特徴とする接着剤組成物である。

タ) アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、 (メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)ア クリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸テトラヒ ドロフルフリル、(メタ) アクリル酸ジシクロベンテー ンタニル、(メタ) アクリル酸ジシクロベンテー ル、グリセロール(メタ) アクリレート、グリセ ロールジ(メタ) アクリレートなどが挙げられる。

② 一般式

で表わされる単量体。

式中、Aおよび R a は前述のとおりである。 R -は - C z II 4 - 、 - C z II 6 - 、 - CH z C II - 、 C 4 Ha - 、 - C 6 H 1 z - で C II a

あり、pは1~25を衷す。

このような単匠体としては、具体的には、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシジエチ

レングリコール (メタ) アクリレート、ジシクロベンテニルオキシ (メタ) アクリレート、トリブロビレングリコール (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

③ 一般式

で表わされる単量体。

式中、AおよびR4は前述のとおりである。Rsは Hまたは炭素数 1~4のアルキル基を示し、qは 0~8の整数を表す。

このような単量体としては、具体的には、2,2-ビス(4-メタクリロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシブロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス

ソシアネートの具体例としては、トルエンジイソシアネート、4.4-ジフェニルメタンジイソシアネート、イキサメチレンジイソシアネート、クロンジイソシアネート等が挙げられる。多価アルコールの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。

上記の単量体は 1 種または 2 種以上を使用することができるが、好ましいものとして A 成分を構成する単量体の 1 種が⑤の (メタ) アクリロイルオキシ基を有するウレタンプレポリマーであることが望ましい。

B 成分のパーオキシエステルから選ばれる重合 開始剤は、その具体例としては、ターシャリーブ チルパーオキシベンゾエート、ターシャリーブチ ルパーオキシアセテート、ターシャリーブチル パーオキシイソブチレート、ターシャリーブチル パーオキシフタレート等が挙げられるが、それ等 (4-メタクリロキシテトラエトキシフェニル) ブロパン等が挙げられる。

③ ①、②および③の単量体に含まれない多価ア ルコールの(メタ)アクリル酸エステル。

このような単量体としては、具体的には、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコール ジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

⑤ (メタ)アクリロイルオキシ基を有するウレタンプレポリマー。

このような単量体は、具体的には、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルと有機ポリインシアネートおよび多価アルコールを反応する(メタ)により得られる。ここで水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブロピル、(メタ)アクリルドロキシブチル等が挙げられる。また、有機ポリイ

の中でターシャリーブチルパーオキシベンゾエー トが最も好ましい。

B 成分の添加量は A 成分 100 重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは 1~7 重量部の統領 ステルが望ましい。 0.1 重量部分未満ではパーオキンステルからなる重合開始剤の量が少なすぎて本発明の目的とする速硬化の接着剤を得ることが利の目的とするとでである。 また 10重量部をこえる場合には、接着剤の貯蔵安定性が悪くなる。

C成分は特定の構造の芳香族水酸基含有化合物であり、ピロガロールおよび/または下配の一般式(I)

(式中、R。は水素原子または皮素数 1 ~ 18のアルキル塩を設す。)

で示される没食子酸誘導体が用いられる。その具

体例としては、ピロガロール、没食子酸、没食子酸メチル、没食子酸プロピル、 没食子酸ドデシル、没食子酸ステアリル等が挙げられる。

C 成分の添加量は、A 成分100 重量部に対して 0.05~5 重量部、好ましくは0.1 ~ 3 重量部の範 囲が望ましい。

更に、第一液には光重合開始剤を添加することができる。光重合開始剤としては、特に制限することなる通常使用されているものを用いることができるが、例えば、ベンジル、ベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタールなどが挙げられる。光重合開始剤の添加量は、第一液100 重量部に対して0.05~7 重量部、好ましくは0.5~5 重量部である。

次に、第二被を構成するD成分およびE成分について説明する。

D 成分のアミンとアルデヒドの反応縮合物は、例えば、酢酸、プロピオン酸のようなカルボン酸あるいはリン酸、硫酸のような無機酸の共存下に、アミン1モルに対して、少なくとも1モル、

ている。これに適している溶剤としては、例えば 塩化メチレン,トリクロロエタン,アセトン,メ チルエチルケトン,酢酸エチル,トルエン,メタ ノール,エタノールなどが挙げられる。

D 成分の第二被における濃度は 1 重量%以上、 好ましくは 1 8重量%以上であることが望ましい。

E 成分の銅の塩は有機または無機の塩であり、 たとえば酢酸銅、ナフテン酸銅、オクテン酸鋼、 アセチルアセトン銅箔体などが挙げられる。

E 成分の配合量は、第二液における鋼自体の濃度で10~10080ppm、好ましくは50~1000ppm が望ましい。

本発明の接着剤組成物は、基本的には前記の第一液と第二液からなる二液型の接着剤組成物からなるが、さらに第一液または第一液と第二液の両方に下記の一般式 (II)

$$(R_b-0)_n - P - (OH)_{3-n}$$
 (II)

で示される酸性リン酸化合物を含有することを特

好ましくは1.5 ~ 3 モルのアルデヒドを40~70℃ で反応させることにより切られるものが挙げられ る。

アミンとアルデヒドの反応紹合物としては、 具体的にはブチルアミンまたはアニリンとブチルアルデヒドの反応紹合物等が挙げられる。

D成分は通常液状乃至固体状のものがあるが、いずれのものも用いることができる。 D成分が液状の場合には、そのまま使用するか、或いは溶剤で希釈して使用することができる。また、 D成分が固体状の場合には、溶剤に溶解 (希釈も兼ねる)して使用することができる。

第二液は液状で、前記D成分を含有するが、D 成分は液状であればそのまま第二液に使用することができるが、上記の様に、D成分を揮発性溶剤 に溶解または分散させて第二液に使用する時の が、第二液に含有されるD成分。E成分を切り 配合することができ、また第二液を促進網として 使用する場合において取扱いおよび作業性が

欲とする。

一般式(II)において、Roはアルキル店、アルコキシアルキル店またはCHz=CRi-CO-(ORz)=-(但し、Riは H またはCHz 、Rzは-CzII-、-CzII-、-CzII-、-ClIz-CH-、-C-Ho-、-CaHiz- またはCIIz

-CzH4-OCCsH10-を設し、mは1~10である。)を 0

表し、nは1または2である。

前記一般式(I)で示される酸性リン酸化合物としては、具体的には、ブチルアシッドフォストート、 2-エチルヘキシルアシッドフォート、ブトキシエチルアシッドフォストーアシッドホスホオキシエチル(メタ) アクリンドホスホオキシア・カー (メタタ) アン・ドボス (2-ヒドロキシエチル (メタタ) アン・ドボス (2-ヒドロキシエチート (ソファクリント) アシッドフォスフェート がた は 2 を 4 以上を 4 は 1 は 1 に 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 を 4 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2 は 1 に 2

 リウレタンなどの各種熱可塑性高分子が挙げられる。

また、チキソ性 付 与 剤 と して は、 微 粉末 シリカ、 微 粉末 疎 水性 シリカなど が 挙 げられる。

また、木発明の接着削組成物は、先に述べたように第一後に光重合開始削を添加して被着体を接着する場合に、被着体の接着部からはみだした部分に架外線を当てて光硬化させることが可能であるが、然外線を当てられないはみ出し部分を硬化させるためにパラフィンなども添加することができる。

更に、水発明の接着剤組成物には、貯蔵安定性を改良する目的で各種重合熱止剤、酸化防止剤などの既に知られている添加剤を添加することも可能である。また、目的によっては可塑剤、充塡剤、着色剤等も添加することが可能である。

木発明の接着剤組成物は第一液と第二液を接触させることにより、速やかに短時間で硬化する。

第一液と第二液の使用比率は特に制限はないが、第一液の被着体への塗布量 100重量部に対

し、第二液の塗布量は5~10重量部程度が望ましい。

水発明の接着削組成物は、被着体の種類を問わず広範囲のものに適用することができるが、特に 金属部品、セラミック部品などの接着に好適である。金属部品としては、特に鉄、ステンレス、クロメートメッキ部品等の接着に好適である。

[奖施例]

以下: 木苑明の接着削組成物を実施例により更に説明する。

実施例1~5および比較例1~4

A成分として第1表に示したウレタンプレポリマーおよびアクリル系化合物、B成分として重合 財 始 削、C成分として 芳香族水酸 悲合 有化合物、各種酸性リン酸化合物を第1表の割合で混合し、 更に 増粘のために MBS (メタクリル酸メチルーブタジエンースチレン共取合体) を加え、第一後とした

D成分としてノクセラー8(商品名:大内新興化学工業罅製:n-ブチルアルデヒドアニリン)、 E成分としてナフテン酸鋼(銅濃度5%)、酸性 リン酸化合物を第1変の調合で混合し、第二液と した。

各実施例および比較例の接着剤組成物の固治時間を下記の方法で測定し、第1要に示した。 〇固治時間

引張り剪断強度測定用試験片(長さ 100mm× 巾 25mm× 厚さ 1.6mm 、 SS-41 、 サンドブラスト処理)の一方に第一液を塗布し、第二液を値方の試験片に塗布し、第二液の揮発性溶剤を揮散させた

枝、23℃で、各被着体の流布面同志を重ね合わさ れる部分が長さ12.5mm、巾25mmとなるように合せ . 〇衝撃強度 て接着し、 4 kgの荷瓜をかけても取れなくなるま での時間を固発時間とした。

実施例 6 および比較例 5

A 成分、 B 成分、 C 成分、 酸性リン化合物、 MBS を第2波の割合で混合し、第1級とした。 D 成分、E成分、酸性リン化合物を第2表の割合で 混合し、第2液とした。実施例および比較例の接 着剤組成物の特性を下記の方法で測定し、第2波 にぶした。

〇引張り剪断強度

ASTN D-1002 に準じて、被着体として1.6mm 度 の鉄試験片(SS-41 、サンドブラスト処理)を接 着し、インストロン1123型引張り試験機(引張り 速度10mm/分)で測定した。

〇T型網離強度

ASTM D-1876 に準じて、被着体として0.3mm 度 の鉄試験片(SPCC、サンドブラスト処理)を接着 し、インストロン1123型引張り試験機(引張り速 度50■■/分)で測定した。

ASTM D-950に準じて、被力体に鉄(サンドブラ スト処理品: 44×25×19mmおよび25×25×9 mm) を接着し、アイゾット衝撃試験機を用いて測定し た.

第 1 表

											
	成 分	名称	配合量(重量部)								
	 		実施例1	実施例2	実施例3	实施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例
	Α	アートレジンUN-6060 *1	26	26	26	26	26	26	26	26	26
		イソボルニルアクリレート	35	35	35	35	35	35	35	35	35
		2-ヒドロキシエチルメタクリレート	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	В	ターシャリーブチルバーオキシベンゾエート	4	1	1	4	4	4	1 4	1	- 20
33		クメンハイドロバーオキサイド						 	 `	 	
	С	ピロガロール	1.5	1.5	1.5				1.5	 	4
		设在子般				1.5	·		1.3	1.5	1.5
		役食子砂プロビル					1.5		 		
	酸 性 リン酸 化合物	ピス(2-ヒドロキシエチルメタクリレート) アシッドフォスフェート	4			4	4	4		4	4
-		アシッドホスホオキシエチルメタクリレート		4							
		ブチルアシッドフォスフェート			1					ļ	
\perp	その他	8TA IIIN2 **	20	20	20	20	20	20	20		
	D	ノクセラー8 *3	50	50	50	50	50	50	50	20	20
4	E	ナフテン酸剤 (別分5%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		50	50
	酸 性 リン酸 化合物	ビス(2-ヒドロキシエチルメタクリレート) アシッドフォスフェート			1		0.5	0.5	0.5		0.5
	その他	アセトン	50	50	50	50	50	50	50	50	50
区 养 时 川		30 FS	35 <i>l</i> y	30 PS	30 <i>P</i> 5	30 FS	40 秒	120 秒で 固着しな い	120 好で 閉打しな い	15 <i>P</i>	

引 商品名:根上工業鋳製:ビスフェノールAエチレンオキシド変性型ウレタンプレポリマー

^{*2} 商品名; 呉羽化学工業辦: MBS

^{*3} 府品名:大内新興化学工業物製:n-ブチルアルデヒドアニリン

œ. 213 29 32 231 (kg/25mm) (kg/cm²) (kgcm/cm²) 鉄/鉄引張り剪断強度 **铁/铁丁型到髂弧度** 度 31 23 掌

商品名:大内新巽化学工楽蝴製:n-ブチルアルデヒドアニリン

2

胀 N 읈 (重量部)

山 9

41

ш ÐK

*

φ

\$

愋

比較夠

第空

Ç 7

7 7

I ዘ

しシャリーブチルバーオキシベンジ

4

Ø ပ

鈱

ピロガロール

1

2-ヒドロキシエチルメタクリレート

ートフジンUN-2500

<

7

ピス (2-ヒドロキシエチルメタクリ) アシッドフォスフェート

練り化う合体験物

坌

:17	14	44	7	+.	٠	γĸ	14	44	134 0	•

 \wedge

実施例1の接着剤組成物の第一液に光重合開始 削としてベンジルジメチルケタールを1重量部誌 加し、溶解して第一液の組成物を調整した。引張 り剪断強度部定用の一方の鉄鉄験片の接着面に、 実施例1の第二液をはみださないように強力し、 もう一方の試験片に上記第一般の組成物を塗布 し、第一般の組成物がはみだすように接着した。 このはみだし部に紫外線(脚東芝製トスキュアー 400 、ランプ出力80W/cm、照射距離15cm)を10秒 間照射するとはみだし部は硬化し、硬化物の表面 は指で触れてみてもタックは完全になくなってい た。

同様の試験片で紫外線を照射しなかった場合、 はみだし部は1日後も裏面にタックが残るか、米 硬化の状態であった。

[発明の効果]

以上説明した様に、水発明の接着相組成物は、 常温での硬化反応が極めて速く、また接着性に倒 れている。そのため、本発明の接着剤組成物を使 用すれば、接着工程を含む生産ラインの短縮、生 産の合理化が可能となり、太発明の産業上の利用 性は極めて大きいものである。

> 出願人 電気化学工業株式会社

> 代理人 75 辺 徳 庹

9.5

0.5

5 ×

ナフテン酸鋼(銀分

Ω

鈱

:

7 - 8

4

ë

日 112

看

6

~

ļ

(2-ヒドロキシエチルメタクリレ・ッドフォスフェート

r

と、合性酸物

酸リ化ン合

11 泛

アアスグ

20 20

2 35

€ €

超

些

棏

83

74

箱

ē

Ξ 20

Ξ 22